

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

—
PARIS
—

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 500 467

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②① **N° 82 03192**

⑤④ Compositions fluorescentes et écrans renforçateurs radiographiques comprenant lesdites compositions.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 11/62; G 21 K 4/00.

②② Date de dépôt..... 26 février 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 26 février 1981, n° 238 404.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

⑦① Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Charles David DeBoer et George William Luckey.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Pierrette Mauge, département des brevets et licences Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons, 94300 Vincennes.

La présente invention concerne des compositions fluorescentes comprenant un composé phosphorescent isotrope, transparent à la lumière émise par le dit composé, et un liant polymère, ainsi que des écrans renforceurs radiographiques comprenant une couche d'une telle composition.

5 Divers procédés permettent de préparer des écrans radiographiques transparents comprenant des composés phosphorescents, tels que des halogénures alcalins ou alcalino-terreux, des sulfures ou des sélénures métalliques. Ces écrans transparents sont particulièrement intéressants car ils utilisent plus efficacement le rayonnement X incident que les
10 écrans diffusants épais, usuels, qui gaspillent une proportion importante de ce rayonnement par diffusion de la lumière au voisinage du dos de l'écran et par absorption interne. Les écrans transparents épais, donnant lieu à un nombre moins élevé de réflexions, permettent à cette lumière d'atteindre la surface frontale de l'écran avec une déflexion minimale et
15 de former une image plus nette sur le film photographique en contact avec l'écran. Une proportion plus importante de l'énergie X absorbée par le composé phosphorescent et transformée en lumière est ainsi utilisée pour produire des images, sans perte de netteté.

On a aussi préparé, par dépôt à partir de vapeur, des écrans transparents minces, contenant seulement un composé phosphorescent. Ces écrans
20 présentent des sensibilités plus faibles que les écrans diffusants, pour un même titre en composé phosphorescent. En outre, ne comprenant pas de liant protecteur, ces écrans transparents sont fragiles et très sujets aux dégradations physiques. On a préparé des écrans plus épais par pressage
25 à chaud, mais le procédé de fabrication donne lieu à des défauts qui rendent ces écrans très onéreux à préparer.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 023 313 décrit l'utilisation d'un liant polymère ayant un indice de réfraction aussi voisin que possible de celui de l'halogénure alcalin utilisé comme composé phosphorescent, afin d'obtenir des écrans renforceurs radiographiques de
30 sensibilité améliorée. Toutefois, en raison de différences appréciables entre l'indice de réfraction des liants choisis et l'indice de réfraction du composé phosphorescent, on doit ajouter au mélange des pigments réfléchissants pour éviter le manque de netteté de l'image et améliorer la
35 résolution. Ainsi, de tels écrans ne sont pas vraiment transparents à la lumière, et une certaine proportion du rayonnement X absorbé n'est pas utilisée. Ces écrans comprennent un support revêtu, de préférence, d'une couche très réfléchissante.

La revue Applied Optics 12, 1865-1870 (1973) décrit le calcul

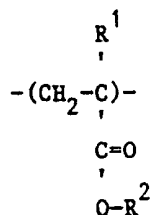
théorique de la fonction de transfert de modulation (FTM), liée au pouvoir résolvant, d'écrans renforceurs radiographiques comprenant des composés phosphorescents transparents et une dorsale noire. Cet article indique que, bien que la FTM soit accrue lorsqu'on utilise une dorsale noire, 50% du rayonnement incident sont absorbés par cette dorsale. Ainsi, la sensibilité de l'écran renforceur est réduite.

La revue J. Opt. Soc. Am. 63, 714-720 (1973) décrit le calcul des efficacités théoriques et des FTM de divers écrans, et indique que, si on applique une sous-couche noire antihalo au dos d'un écran transparent, la valeur de la FTM n'est que légèrement augmentée. Si, d'autre part, la surface dorsale est rendue parfaitement réfléchissante, il y a dégradation de la FTM, mais l'efficacité de l'écran est doublée, comme représenté à la Fig. 8 de l'article précité. Une vérification expérimentale des calculs donnés dans cet article est obtenue en mesurant la FTM d'un écran transparent au sulfure de zinc pressé à chaud et comprenant une sous-couche de gélatine teinte. Un excellent accord est constaté entre la valeur mesurée et la valeur calculée de la FTM. L'auteur de l'article en conclut que l'amélioration de la FTM d'un écran transparent a pour résultat une perte indésirable d'efficacité. Il y a donc le choix entre une légère augmentation de FTM accompagnée d'une perte indésirable d'efficacité (sous-couche absorbante), et un fort accroissement d'efficacité accompagné d'une perte légère de FTM (sous-couche réfléchissante), et l'auteur de l'article préfère clairement l'écran d'efficacité élevée avec sous-couche réfléchissante.

On voit qu'il est extrêmement désirable de disposer d'écrans renforceurs radiographiques transparents présentant une résolution élevée, tout en maintenant la sensibilité et l'efficacité, et qui résistent aux dégradations physiques et peuvent être fabriqués facilement et de façon peu onéreuse.

L'écran renforceur radiographique, suivant l'invention, est constitué par un support revêtu d'une composition fluorescente comprenant (a) de 50 à 90 % en masse d'un composé phosphorescent pratiquement isotrope, qui est excité par les rayons X et pratiquement transparent à la lumière émise par le dit composé phosphorescent et (b) de 10 à 50% en masse d'un polymère. Le dit polymère a un indice de réfraction qui, pour 80% au moins du spectre d'émission du composé phosphorescent, ne diffère pas de plus de 0,02 unités de l'indice de réfraction du dit composé phosphorescent. Le dit polymère comprend :

i) de 5 à 100 moles pour cent de motifs représentés par la formule :

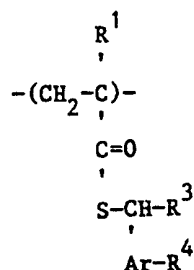


dans laquelle

R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et

R^2 est un groupe alkyle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle portant un substituant alkyle, alkoxy ou un groupe hétérocyclique, et

5 ii) de 0 à 95 moles pour cent de motifs représentés par la formule :



dans laquelle

Ar est un groupe arylène,

R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,

R^3 est un atome d'hydrogène ou bien un groupe alkyle, aryle ou

10 aralkyle, et

R^4 est un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, alkoxy, amino, sulfure, sulfoxyde, sulfonate ou un hétérocycle.

Le dit support a un indice de réfraction qui est égal à celui du composé phosphorescent ou supérieur d'au plus 0,05 unités à cet indice et
15 il a une densité optique par réflexion d'au moins 1,7, pour la lumière émise par le dit composé phosphorescent.

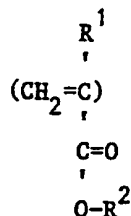
On peut préparer un écran renforceur radiographique suivant l'invention par un procédé consistant :

A) à appliquer en couche, sur un support, un mélange comprenant :

20 i) de 50 à 90% en masse d'un composé phosphorescent pratiquement isotrope, qui est excité par les rayons X et pratiquement transparent à la lumière émise par le dit composé phosphorescent ; et

ii) de 10 à 50% en masse d'un mélange de monomères copolymérisables comprenant

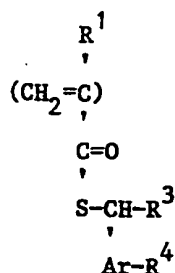
a) de 5 à 100 moles p ur cent d'un monomère copolymérisable représenté par la formule :



dans laquelle

- R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ; et
 5 R^2 est un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle ou aryle portant un substituant alkyle, alkoxy ou un groupe hétérocyclique ; et

b) de 0 à 95 moles pour cent d'un monomère copolymérisable représenté par la formule :



dans laquelle

- 10 Ar est un groupe arylène,
 R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,
 R^3 est un atome d'hydrogène, ou bien un groupe alkyle, aryle ou aralkyle, et
 R^4 est un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou bien un groupe
 15 alkyle, alkoxy, amino, sulfure, sulfoxyde, sulfonate ou un groupe hétérocyclique ;
 le dit mélange, lorsqu'il est polymérisé, ayant un indice de réfraction qui, pour 80% au moins du spectre d'émission du composé phosphorescent, ne diffère pas de plus de 0,02 unités de l'indice de réfraction du dit
 20 composé phosphorescent,
 B) à polymériser le dit mélange appliqué sur le support pour former un polymère.
 Le support a un indice de réfraction égal ou supérieur d'au plus
 0,05 unités à l'indice de réfraction du dit composé phosphorescent et
 25 une densité optique par réflexion d'au moins 1,7 pour la lumière émise par le dit composé phosphorescent.

Pour préparer la composition fluorescente, on peut utiliser tout composé phosphorescent pratiquement isotrope, qui est excité par les rayons X et pratiquement transparent à la lumière émise par le composé phosphorescent. L'expression "composé phosphorescent pratiquement isotrope" désigne un composé phosphorescent cristallin qui présente pratiquement les mêmes propriétés optiques dans toutes les directions du cristal, ce composé phosphorescent cristallin étant pratiquement exempt de défauts, tels que des dislocations et des inclusions, qui provoquent une diffusion de la lumière. Les composés phosphorescents utiles comprennent des halogénures alcalins activés, tels que KCl:Sb , CsBr:Tl , KI:Tl , KBr:Tl , RbCl:Tl , RbBr:Tl et RbI:Tl ; des halogénures alcalino-terreux, tels que BaF_2 et BaFCl ; des halogénures alcalino-terreux activés tels que $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, $\text{SrCl}_2:\text{Sm}$, $\text{SrF}_2:\text{Eu}$, BaFCl:Sr , Eu , BaFCl:Eu et $\text{SrF}_2:\text{Sm}$; des silicates métalliques activés, tels que $\text{BaSiO}_3:\text{Eu}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}$ et $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$; des fluorures métalliques mixtes, tels que $\text{KCdF}_3:\text{M}$ et $\text{CsCdF}_3:\text{Mn}$; des sulfates métalliques tels que des sulfates métalliques activés par des terres rares, tels que $\text{BaSO}_4:\text{Sr}$, Eu , $\text{SrSO}_4:\text{Eu}$, $\text{BaSO}_4:\text{Eu}$, $\text{ZnSO}_4:\text{Mn}$ et $\text{Ca}_3\text{SO}_4:\text{Ce}$; des gallates métalliques, tels que $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ et des phosphates, tels que des phosphates activés par des terres rares comme $\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7:\text{Eu}$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}$. D'autres exemples de composés phosphorescents sont donnés dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 4 100 101, 2 303 963, 3 163 610, 3 163 603 et 3 506 584 et dans la revue Mat.Res. Bull., 15 469-475 (1980). Comme composés phosphorescents transparents typiques, on peut mentionner RbI:Tl , KI:Tl , BaFCl:Sr , Eu , $\text{BaSO}_4:\text{Sr}$, Eu , $\text{CsCdF}_3:\text{Mn}$, BaF_2 , $\text{KCdF}_3:\text{Mn}$, et SrF_2 . Les composés phosphorescents préférés sont TbI:Tl , KI:Tl , BaFCl:Sr , Eu , $\text{CsCdF}_3:\text{Mn}$, $\text{BaSO}_4:\text{Sr}$, Eu , et $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$.

Pour la préparation des composés phosphorescents décrits ci-dessus, on peut utiliser toute méthode usuelle permettant d'obtenir des composés phosphorescents isotropes. On peut, par exemple, introduire dans une solution les anions et les cations qui forment le composé phosphorescent, en maintenant un excès pouvant atteindre 1 mole d'un anion ou d'un cation dans le mélange réactionnel et en évitant tout excès local de cation/ou d'anion, et en faisant croître lentement les cristaux du composé phosphorescent jusqu'à ce qu'ils atteignent une taille d'au moins 0,5 micron, comme décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 668 142. On peut aussi utiliser, pour la préparation de composés phosphorescents isotropes qui sont excités par les rayons X et pratiquement transparents à la lumière, d'autres procédés tels que la précipitation à températures et pressions élevées, comme décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 285 464, la précipitation, suivie de chauffage, fusion et broyage jusqu'à obtention de particules

de dimension désirée, et l'ignition en présence d'un flux. On utilise de préférence, pour la préparation des composés phosphorescents isotropes, le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 668 142.

On peut modifier les écrans afin de les utiliser dans l'appareil
5 et suivant les procédés d'obtention d'images décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 859 527 et aux brevets allemands 2 951 501 et 2 928 246. Dans ce cas, on applique, sur un support ayant les caractéristiques décrites ci-dessus, une couche d'une dispersion d'un composé phosphorescent à mémoire pratiquement isotrope, dans un liant. Le composé phosphorescent
10 est excité par un faisceau de rayonnement d'une première longueur d'onde. Le composé phosphorescent est ensuite exposé à un rayonnement d'une deuxième longueur d'onde qui provoque l'émission, par le dit milieu mémoire, d'un rayonnement d'une troisième longueur d'onde ayant une répartition d'intensité représentative de l'image stockée. Le liant utilisé
15 pour fabriquer cet écran a un indice de réfraction qui est égal à celui du composé phosphorescent pour la deuxième longueur d'onde et le support de l'écran est choisi de telle façon qu'il ne réfléchisse pas le rayonnement de deuxième longueur d'onde. L'indice de réfraction pour la troisième longueur est, de préférence, choisi de telle façon qu'il ne soit pas
20 égal à celui du composé phosphorescent et le support de l'écran peut réfléchir le rayonnement de troisième longueur d'onde. Ainsi, le rayonnement de troisième longueur d'onde, qui est émis lorsque le composé phosphorescent est irradié par le rayonnement de deuxième longueur d'onde, n'est pas piégé par réflexion interne totale ou par le support, mais sort
25 de l'écran et est recueilli de façon efficace par un tube photomultiplicateur muni d'une optique appropriée ou par des détecteurs photoélectriques sensibles au rayonnement de troisième longueur d'onde. Les écrans de ce type sont particulièrement utiles pour la radiographie et d'autres applications, dans lesquelles un faisceau de rayonnement d'énergie élevée est
30 absorbé par le composé phosphorescent, puis libéré par balayage de l'écran par un faisceau laser dont la longueur d'onde est égale à celle pour laquelle les indices de réfraction du composé phosphorescent et du liant sont égaux et pour laquelle le support présente la réflexion minimale. De façon idéale, le faisceau laser suit le trajet du rayonne-
35 ment d'énergie élevée, de telle façon que la résolution de l'image provenant de l'écran est déterminée par les dimensions du faisceau laser. La lumière libérée du composé phosphorescent, par le faisceau laser, est recueillie par un détecteur photoélectrique approprié, amplifiée, et le signal est affiché sur un tube à rayons cathodiques ou enregistré sur un

milieu d'enregistrement des images, pour former l'image. Comme composés phosphorescents appropriés, on peut citer les fluorures de baryum décrits aux brevets allemands 2 951 516 et 2 928 244 et d'autres composés phosphorescents à mémoire qui ont des indices de réfraction inférieurs à 1,75 dans le visible. Les cristaux de composés phosphorescents sont éventuellement activés, par toute méthode appropriée, pour obtenir la sensibilité désirée. Un procédé consiste à ajouter une solution d'une petite quantité (0,05% en masse) de l'ion activateur dans un solvant, par exemple l'isopropanol, à une solution, agitée énergiquement, de l'hôte isotrope dans un solvant, tel que l'eau, à très basses températures (-30°C à $+20^{\circ}\text{C}$), puis à recueillir le précipité de composé phosphorescent activé.

Les composés phosphorescents pratiquement isotropes de l'invention ont une morphologie cristalline cubique ou pratiquement cubique. Les cristaux de ces composés ont, de façon générale, des dimensions de l'ordre de 1 à 50 microns et, de préférence, de l'ordre de 10 à 20 microns.

Le nouvel écran renforceur radiographique comprend n'importe quel polymère ayant un indice de réfraction qui ne diffère pas de plus de 0,02 de l'indice de réfraction du composé phosphorescent, pour 80% au moins du spectre d'émission de ce composé.

Le choix du polymère dépend de l'indice de réfraction du composé phosphorescent pratiquement isotrope, à sa longueur d'onde d'émission. On évalue l'indice de réfraction du composé phosphorescent en mesurant l'indice de réfraction de ce composé mélangé avec une série de liquides de Cargille (comme décrit dans "The Particle Atlas", Mc Crome, Draftz et Kelly, Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1967) et en déterminant la longueur d'onde pour laquelle l'indice de réfraction du composé phosphorescent et l'indice de réfraction du liquide sont égaux. On obtient une courbe de dispersion du composé phosphorescent en portant les longueurs d'onde de transmission maximale pour la série sur la famille de courbes de dispersion de Cargille, publiées dans l'ouvrage "The Particle Atlas" précité. La courbe de dispersion du composé phosphorescent ainsi obtenu est utilisée directement pour trouver l'indice de réfraction que doit présenter le polymère de l'écran renforceur transparent suivant l'invention.

Le polymère présentant l'indice de réfraction nécessaire, c'est-à-dire un indice de réfraction qui ne diffère pas de plus de 0,02 de l'indice de réfraction du composé phosphorescent, pour au moins 80% du spectre d'émission de ce composé, comprend un seul monomère polymérisé ou bien comprend un mélange de deux ou plusieurs monomères copolymérisés. Généra-

lement, le polymère comprend deux monomères copolymérisés, dont l'un, lorsqu'il est polymérisé, donne un polymère ayant un indice de réfraction supérieur à celui désiré et dont l'autre donne un polymère d'indice de réfraction plus faible que celui désiré. On ajuste les proportions relatives des deux monomères pour obtenir l'indice de réfraction désiré. On vérifie les formules calculées en déterminant la courbe de transmission, à l'aide d'un spectrophotomètre, d'une couche de la composition fluorescente. Une longueur d'onde de transmission maximale inférieure à celle de la longueur d'onde d'émission du composé phosphorescent, indique que l'indice de réfraction du liant polymère est trop faible. Une longueur d'onde de transmission maximale supérieure à la longueur d'onde d'émission du composé phosphorescent, indique que l'indice de réfraction du polymère est trop élevé.

Pour les monomères qui, polymérisés, donnent un indice de réfraction supérieur à celui du composé phosphorescent choisi, cet indice est généralement supérieur à 1,6 et, de préférence, compris entre 1,60 et 1,75. Comme exemples de tels monomères, que l'on peut mélanger avec des monomères donnant un indice de réfraction plus faible, afin d'obtenir les copolymères utiles, on peut citer le thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle), l'acrylate de naphtyle, l'acrylate de 1-bromo-2-naphtyle et le méthacrylate de naphtyle. Le monomère préféré est le thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle).

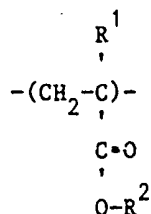
Pour les monomères qui, polymérisés, donnent un indice de réfraction inférieur à celui du composé phosphorescent choisi, cet indice est généralement inférieur à 1,60 et, de préférence, compris entre 1,40 et 1,60. Comme exemples de tels monomères, que l'on peut mélanger avec des monomères donnant un indice de réfraction plus élevé, afin d'obtenir les copolymères utiles, on peut citer des monomères à insaturation éthylénique copolymérisables tels que des acrylates et des méthacrylates comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle et le méthacrylate de cyclohexyle, les esters, amides, nitriles, cétones, halogénures et éthers vinyliques, les oléfines et les dioléfines comme l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le styrène, l' α -méthylstyrène, l'acrylamide, le méthacrylamide, le chlorure de vinyle et la méthylvinylcétone, les esters des acides fumarique, maléique et itaconique, l'éther de 2-chloroéthylvinyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N-vinylsuccinamide, le N-vinylphthalimide, la N-vinylpyrrolidone, le butadiène et l'éthylène. Les monomères préférés sont les acrylates et les méthacrylates, particulièrement le méthacrylate de cyclohexyle.

La proportion dans laquelle on mélange les monomères décrits ci-

dessus peut varier dans un large intervalle, afin d'obtenir un polymère ayant l'indice de réfraction désiré. Le monomère polymérisé ayant l'indice de réfraction faible constitue, de préférence, de 5 à 100 moles pour cent du polymère résultant et, plus avantageusement, de 15 à 80 moles pour cent. Le monomère polymérisé ayant l'indice de réfraction élevé constitue, de préférence, de 0 à 95 moles pour cent du polymère résultant et, plus avantageusement, de 20 à 85 moles pour cent.

Le polymère préféré comprend de 5 à 100 moles pour cent de motifs de formule :

10

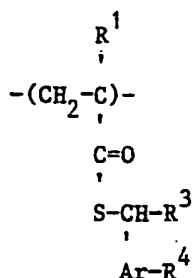


dans laquelle

R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, contenant de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et butyle, et

15 R^2 est un groupe alkyle, contenant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone tel que méthyle, éthyle, propyle et butyle; un groupe cycloalkyle tel que cyclopentyle et cyclohexyle; un groupe aryle contenant de préférence de 6 à 22 atomes de carbone, tel que phényle, naphtyle, anthryle, pérylène et acénaphtényle ; un groupe aralkyle contenant de préférence
20 de 5 à 20 atomes de carbone tel que benzyle, phényléthyle, phénylpropyle, phénylbutyle, tolylbutyle et naphtylméthyle ou un groupe aryle portant un substituant alkyle, contenant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, isopropyle et hexyle; un groupe alkoxy, contenant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, tel que méthoxy et éthoxy ;
25 ou un groupe hétérocyclique, de préférence un hétérocycle contenant de 5 à 7 atomes dans le noyau, qui peut être saturé, tel que pyrrolidonyle, morpholinyle, pipéridinyle, tétrahydrofuryle, dioxanyle et quinaldinyle, ou non saturé, tel que pyrrolyle, isoxazolyle, imidazolyle, isothiazolyle, furazanyle et pyrazolinyle.

30 Un polymère préféré comprend, en outre, de 0 à 95 moles pour cent de motifs de formule :



dans laquelle

Ar est un groupe arylène, contenant de préférence de 6 à 22 atomes de carbone, tel que phénylène, naphtylène, anthrylène, pérylényle et acénaphténylène ;

5 R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle tel que défini ci-dessus pour R^1 , pour le premier polymère ;

R^3 est un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle, aryle ou aralkyle tel que défini ci-dessus pour R^2 , et

10 R^4 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle contenant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone tel que méthyle, éthyle, isopropyle et hexyle; un groupe alkoxy, contenant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone tel que méthoxy et éthoxy, un groupe amino, un atome d'halogène tel que le chlore et le brome, un groupe sulfure, sulfoxyde ou sulfonate ou bien un groupe hétérocyclique, de préférence un hétérocycle contenant de 5 à 7
15 atomes dans le noyau, qui peut être saturé, tel que pyrrolidinyle, morpholinyle, pipéridinyle, tétrahydrofuryle, dioxanyle et quinaldinyle ou non saturé, tel que pyrrolyle, isoxazolyle, imisazolyle, isothiazolyle, furazanyle et pyrazolinyle.

20 Il faut noter que, dans la description et les revendications, les termes alkyle, aryle et arylène se réfèrent à des groupes qui peuvent être substitués, tels que méthoxyéthyle, chlorophényle et bromonaphtyle.

Comme exemples de polymères utiles pour les nouveaux écrans renforceurs radiographiques de l'invention, on peut mentionner les composés suivants :

25 Copolymère de méthacrylate de 1-naphtylméthyle et de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle) ;

Copolymère de méthacrylate de 1-naphtylméthyle et d'acrylate de 1-bromo-2-naphtyle ;

30 Copolymère de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle) et de méthacrylate de benzyle ;

C polymère de thioacrylate de S-(2-naphtylméthyle) et
de méthacrylate de benzyle ; et
polyméthacrylate de t-butyle.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le polymère
5 du nouvel écran renforçateur suivant l'invention comprend de 5 à 100
moles pour cent d'un méthacrylate de naphtylméthyle polymérisé et de
0 à 95 moles pour cent d'un thioacrylate de naphtylméthyle polymérisé.
Suivant encore un autre mode de réalisation, le polymère comprend de 5 à
100 moles pour cent de méthacrylate de 1-naphtylméthyle polymérisé et de
10 0 à 95 moles pour cent de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle) polymérisé.

L'écran renforçateur radiographique suivant l'invention contient un
composé phosphorescent pratiquement isotrope, qui est excité par la lumière
et pratiquement transparent à la lumière émise par le dit composé phospho-
rescent, et un liant polymère soigneusement choisi de telle façon que son
15 indice de réfraction ne diffère pas de plus de 0,02 de celui du composé phos-
phorescent. Cet écran est très transparent; il présente généralement un libre
parcours moyen pour la diffusion de la lumière supérieur à 1 millimètre,
de préférence supérieur à 3 millimètres, pour un rapport du composé phospho-
rescent au liant égal à 2,5 ou supérieur. Cette transparence élevée permet
20 l'utilisation d'écrans relativement épais qui absorbent une plus forte pro-
portion du rayonnement X incident et présentent ainsi une sensibilité plus
élevée. En outre, la plus forte absorption du rayonnement X diminue le mou-
tonnement quantique et permet l'amélioration de la qualité générale de
l'image. De plus, le liant polymère protège les composés phosphorescents
25 fragiles des dégradations physiques.

Le support d'écran renforçateur suivant l'invention comprend toute
substance ayant un indice de réfraction égal, ou supérieur d'au plus 0,05
unités, à l'indice de réfraction du composé phosphorescent à sa longueur
d'onde d'émission maximale, et ayant une densité optique par réflexion
30 d'au moins 1,7, pour la lumière émise par le composé phosphorescent. Comme
supports appropriés, on peut citer des substances polymères telles que le
polyméthacrylate de méthyle Lucite, la tourmaline Elbite, la résine urée-
formaldéhyde Formica, des polyoléfines comme le polyéthylène et le poly-
propylène, des polycarbonates, de l'acétate de cellulose, de l'acétobuty-
35 rate de cellulose, du polytéréphtalate d'éthylèneglycol. On peut aussi
citer le verre tel que le verre Corning Fotoform dont 80% de la surface
est couverte de trous ayant une profondeur de 0,381 mm et un diamètre
de 0,127 mm, ainsi que des métaux tels que l'aluminium anodisé noir.

La densité optique par réflexion nécessaire (densité de 1,7 à la lumière émise par le composé phosphorescent) est obtenue par utilisation comme support de substances de couleur foncée, soit de substances qui ont été teintes ou pigmentées durant leur fabrication afin d'obtenir une
5 couleur foncée uniforme, soit de substances ayant subi un traitement superficiel tel qu'un revêtement par un colorant, un pigment ou une substance teinte ou pigmentée, un traitement d'anodisation dans le cas des métaux, ou une association de ces traitements superficiels.

Un support avantageux, présentant à la fois la densité optique et
10 l'indice de réfraction nécessaires, peut être constitué par n'importe quel support usuel, revêtu d'une mince couche de polymère sur la surface destinée à recevoir la couche de composition fluorescente. Cette mince couche de polymère comprend un polymère ayant un indice de réfraction égal ou supérieur de moins de 0,05 unités à l'indice de réfraction du composé phospho-
15 rescent à sa longueur d'onde d'émission maximale, et un pigment finement divisé tel que du carbone, en quantité suffisante pour donner une densité optique de 1,7, pour la lumière émise par le composé phosphorescent.

L'écran renforçateur radiographique suivant l'invention, comprenant une substance écran très transparente ayant une sensibilité élevée et un
20 support absorbant la lumière, présente un contraste et une résolution élevés. L'utilisation d'un support ayant un indice de réfraction égal ou très légèrement supérieur à celui de la couche de composé phosphorescent, a pour résultat de réduire la formation d'images parasites et d'accroître le contraste.

De préférence, on prépare le mélange comprenant la composition fluorescente du nouvel écran renforçateur suivant l'invention, en combinant un composé phosphorescent pratiquement isotrope, sous forme de poudre fluide, avec un monomère polymérisable ou un mélange de monomères copolymérisables qui, lorsqu'ils sont polymérisés, présentent l'indice de réfraction nécessaire. Le rapport composé phosphorescent/monomère peut varier dans un large
30 intervalle. Il est, de préférence, compris entre 50:50 et 90:10 en masse et, plus avantageusement, entre 70:30 et 80:20 en masse. Généralement, on utilise un rapport composé phosphorescent/monomère qui présente sa valeur maximale et l'on obtient un mélange visqueux, ressemblant à du miel, que
35 l'on peut transvaser. Eventuellement, on procède à un dégazage du mélange obtenu, afin d'éliminer les bulles d'air.

Le mélange peut contenir, en outre, de 0,001 à 1,0% en masse, de préférence de 0,1 à 0,5% en masse, d'un photoinitiateur tel que la 4,4'-bis-chlorométhyl benzophénone, l'éther méthylique de la benzofine et

le peroxyde de benzoyle . On doit noter que l'on peut encore inclure dans le mélange d'autres composés tels que, par exemple, des résines, des stabilisants, des agents tensio-actifs et des agents de démoulage qui servent à améliorer la formation d'un film, les caractéristiques de couchage, l'adhérence du mélange au support, l'aptitude du mélange à se séparer des substances autres que le support, la résistance mécanique et la résistance chimique.

On applique le mélange obtenu sur le support, sous une épaisseur déterminée, par des techniques bien connues, par exemple à l'aide d'un tambour ou à la brosse, à partir d'une solution dans un solvant ou à l'aide d'une filière. Un procédé de couchage du mélange consiste à verser celui-ci sur le support désiré, à le recouvrir d'une feuille dite complémentaire, par exemple d'une lame de verre, munie de cales d'écartement afin d'obtenir une épaisseur de couche déterminée, et à étaler le mélange en exerçant une pression sur la feuille complémentaire, par exemple, sur la lame de verre.

L'épaisseur optimale de la couche du mélange de composé phosphorescent et de monomère dépend de facteurs tels que l'utilisation à laquelle on destine la couche, la sensibilité désirée, la qualité d'image désirée, le composé phosphorescent choisi, le monomère ou le mélange de monomères utilisé, le rapport composé phosphorescent/monomère et la nature des autres composés éventuellement présents dans la couche. Pour la préparation des écrans renforçateurs radiographiques, les épaisseurs utiles sont comprises entre 25 et 2500 microns et, de préférence, entre 400 et 1200 microns. Le titre de couchage préféré est compris entre 110 et 5400 g/m² et, de préférence, entre 540 et 2200 g/m².

La couche, comprenant un monomère ou un mélange de monomères et un composé phosphorescent est, de préférence, polymérisée à une température de 20-30°C, par irradiation à l'aide d'une lampe émettant dans le proche ultraviolet. On peut utiliser d'autres méthodes de polymérisation, par exemple, la polymérisation thermique ou la polymérisation par irradiation par un faisceau d'électrons ou par des rayons gamma d'énergie élevée.

Après polymérisation, on refroidit, de préférence, le mélange polymérisé à la température ambiante ou au-dessous, et on enlève la feuille complémentaire utilisée pour étaler le mélange et obtenir l'épaisseur de couche désirée. Dans certains cas, on commence à enlever doucement cette feuille, en insérant une lame entre le support et la feuille complémentaire afin de séparer le support de la couche de mélange polymérisé, jusqu'à ce qu'on observe des anneaux de Newton au point de décollement. On enlève alors la feuille complémentaire, éventuellement en refroidissant.

celle-ci brièvement, par exemple, avec de la neige carbonique en poudre. Toutefois, ce refroidissement doit être effectué avec soin, car un refroidissement trop intense est susceptible de briser en éclats la couche polymérisée.

- 5 Le polymère obtenu a un indice de réfraction qui ne diffère pas de plus de 0,02 de l'indice de réfraction du composé phosphorescent, pour 80% du spectre d'émission de celui-ci, ce qui maintient une transparence élevée à la lumière émise par le composé phosphorescent excité. Le polymère protège le composé phosphorescent des dégradations physiques et si ce dernier est...
- 10 hydrophobe, il le protège des dégradations dues à l'humidité.

Le procédé de l'invention fournit donc un écran renforceur radiographique de transparence élevée, ayant une sensibilité satisfaisante ainsi qu'un contraste élevé et une forte résolution. En outre, le procédé décrit permet de fabriquer de façon peu onéreuse et simple, des écrans renforceurs radiographiques de sensibilité et résolution élevées, sans

15 addition de pigments réfléchissants.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent l'invention.

Préparation 1

- On prépare le composé phosphorescent RbI : Tl (0,0004) en ajoutant
- 20 une solution de 0,33 g d'acétate thalleux dans 500 ml d'isopropanol, à une vitesse de 36 ml/min., à une solution, agitée énergiquement, de 636g d'iodure de rubidium dans 460 g d'eau. On maintient la température de la solution d'isopropanol à -29°C, et la température de la solution aqueuse à 15°C environ. On recueille 200 g de composé phosphorescent (iodure de
- 25 rubidium) précipité ; on élimine soigneusement tout le mélange isopropanol-eau surnageant, que l'on met en réserve pour récupérer l'iodure de rubidium non précipité, qui sera utilisé pour des préparations ultérieures. (S'il reste du mélange isopropanol-eau avec le composé phosphorescent précipité, ce mélange peut contaminer le composé phosphorescent, provoquer la
- 30 précipitation d'un composé phosphorescent de composition différente et donner lieu à une diffusion de la lumière indésirable dans la composition fluorescente résultante). Le composé phosphorescent précipité (iodure de rubidium activé par du thallium), exempt de mélange surnageant isopropanol-eau, est ensuite lavé deux fois avec de l'isopropanol dans
- 35 un mélangeur à vitesse élevée, et le précipité est recueilli sur du papier filtre en fibres de verre, après chaque lavage. On sèche le composé phosphorescent sous vide et on le met en flacon. La sensibilité du composé RbI : Tl (0,0004), ainsi préparé, est à peu près égale à celle de KI : Tl, et l'on obtient, en suivant l'essai des poudres aux rayons X décrit au

brevet des Etats Unis d'Amérique 3 668 142 précité, des sensibilités de 6 à 7 fois supérieures à celle du composé phosphorescent commercial CaWO_4 N° 501, vendu par Du Pont.

Préparation 2

- 5 On prépare le composé phosphorescent KI : Tl (0,0003) en ajoutant une solution de 0,4 g d'acétate thalleux dans 1,6 l d'isopropanol à -29°C , à une solution de 800 g d'iodure de potassium dans 600 g d'eau distillée à 15°C , en agitant énergiquement. On maintient la température du mélange réactionnel à 14°C environ. La vitesse d'addition est de 35 ml/min.
- 10 Les cristaux du composé phosphorescent précipité sont exempts de défauts et ont une morphologie cubique, et leurs dimensions sont comprises entre 10 et 20 microns. La sensibilité du composé phosphorescent, mesurée après précipitation, lavage et séchage, par le procédé décrit au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 668 142, est d'environ 7 fois celle du tungstate
- 15 de calcium commercial.

Préparation 3

- On agite un mélange de 66 g de cyclopentadiène et 500 ml de chlorure de méthylène avec 90 g de chlorure d'acryloyle, à la température de la neige carbonique ($-78,5^\circ\text{C}$), et on laisse se réchauffer lentement jusqu'à
- 20 la température ambiante, en 24 heures. On distille ensuite le produit de réaction. On fait réagir le chlorure de bicycloheptane carbonyle ainsi obtenu avec du 1-(naphtyl-méthyl) mercaptan et on chauffe au reflux dans du chlorure de méthylène (P.E. $40-41^\circ\text{C}$), tout en ajoutant lentement au mélange un équivalent de diisopropyléthylamine. On distille le produit
- 25 sous vide, en utilisant un bain d'huile à 250°C . Dans ces conditions, on élimine le cyclopentadiène et on obtient le thioacrylate de S-(1-naphtyl-méthyle) avec un bon rendement. Une chromatographie en couche mince (hexane/éther 50:50, gel de silice) du produit obtenu, indique une valeur de R_f de 0,69 à 0,72.

30 Préparation 4

- On prépare le méthacrylate de 1-naphtylméthyle par transestérification catalytique d'un excès de méthacrylate de méthyle avec du 1-naphtylméthanol. On élimine, de façon continue, le méthanol par distillation azéotropique et/ou par utilisation de tamis moléculaires, afin d'amener la réaction
- 35 à son terme. Quand la réaction est pratiquement complète, on élimine l'excès de méthacrylate de méthyle par distillation à la pression atmosphérique. Une petite quantité (de 5 à 25 %) de l'alc ol supérieur n'ayant pas réagi (1-naphtyl méthanol) reste dans le méthacrylate de 1-naphtylméthyle résultant.

Préparation 5

Suivant un autre procédé de synthèse du méthacrylate de 1-naphtyl-méthyle, on traite du 1-(chlorométhyl) naphtalène par un équivalent de méthacrylate de potassium dans du diméthylsulfoxyde. On utilise pour cette
5 réaction du méthacrylate de potassium préparé antérieurement ou on le forme in situ à partir d'hydroxyde de potassium et d'acide méthacrylique. On continue la réaction à 70°C pendant 30 min. On isole le méthacrylate de 1-naphtylméthyle résultant, pratiquement exempt de toute contamination. Le rendement est de 93-98 %.

10 Préparation 6

On procède à l'anodisation de plaques d'aluminium dans une solution à 12-15 % de SO_4H_2 à 70°C, avec une densité de courant de 13-15 A/10dm². On traite le dépôt poreux par le colorant Noir BK pour aluminium (vendu
15 par Sandoz Colors and Chemicals), et on procède au comaltage par de l'eau chaude ou une solution d'acétate de nickel.

Le support obtenu, revêtu d'une couche d'un mélange d'iodure de rubidium et de polymère ayant des indices de réfraction analogues, présente une densité optique de 2,34.

Bien qu'on ne connaisse pas avec précision l'indice de réfraction
20 de l'aluminium anodisé, on pense qu'il est d'environ 1,76, cette valeur étant supérieure de moins de 0,05 unités à celle de l'iodure de rubidium à 425 nm, qui est la région d'émission maximale.

Exemple 1

On procède au dégazage sous vide d'un mélange comprenant, comme
25 composé phosphorescent, 100 g d'iodure de potassium activé par du thallium (0,003), tel que préparé selon la Préparation 2, et 40 g d'un mélange 4 : 1 de thiocrylate de S-(1-naphtylméthyle), tel que préparé selon la Préparation 3, et de méthacrylate de 1-naphtylméthyle, tel que préparé selon la Préparation 4, contenant 0,3 % en masse de 4,4'-bis-chlorométhyl benzoqui-
30 none. On photopolymérise une partie du mélange entre deux lames de verre, pour former un écran sans support. On enlève les lames de verre et on place cet écran sans support dans un spectrophotomètre Cary 17. On mesure sa densité optique, en utilisant comme référence un écran sans support contenant seulement le polymère photopolymérisé (sans composé phosphorescent).
35 On utilise la densité optique de l'écran sans support pour calculer le libre parcours moyen de la lumière à travers l'écran. On trouve que le libre parcours moyen est d'au moins 2,3 mm.

On applique une autre partie du mélange, en diverses épaisseurs de couche, sur un support d'aluminium anodisé noir tel qu'obtenu à la Prépa-

ration 6, et on photopolymérise les couches recouvertes de lames de verre. On effectue des radiographies en exposant un film Lo-Dose vendu par Du Pont, placé au contact de ces écrans expérimentaux avec support, avec des rayons X de 70 kV. On effectue une radiographie témoin en exposant
 5 de manière analogue un film Lo-Dose placé au contact d'un écran renforceur Du Pont Par Speed, afin d'obtenir les sensibilités relatives des écrans expérimentaux. On calcule la différence de sensibilité en se servant de la courbe caractéristique du film Lo-Dose, à partir des sensibilités obtenues sur les films exposés et développés. On obtient les
 10 résultats suivants.

| | Epaisseur de l'écran | Titre de l'écran | Sensibilité relative PAR=100* | Mire de plomb de 10 μ |
|----|-------------------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 15 | 405 | 655 | 175 | 3,15 1/mm |
| | 750 | 1215 | 265 | 2,24-2.5 |
| | 1115 | 1810 | 325 | 2,0 |

* Ecran renforceur DuPont Par Speed

Exemple 2

20 On prépare un mélange comprenant, comme composé phosphorescent, 35,5 g d'iodure de rubidium activé par du thallium (0,0004), tel que préparé à la Préparation 1, et 10 g d'un mélange 60 : 40 de méthacrylate de 1-naphtylméthyle et d'acrylate de 1-bromo-2-naphtyle contenant 0,3 % de 4,4'-bis-chlorométhyl benzophénone. On étale ce mélange sur un support
 25 d'aluminium anodisé noir et on le couvre d'une lame de verre pendant la photopolymérisation. Lorsque la photopolymérisation est terminée, on onlève la lame de verre. L'écran transparent obtenu a une épaisseur de 500 microns et un titre en composé phosphorescent de 9,5 g/dm². Les radiographies effectuées avec cet écran comme écran dorsal, avec du film
 30 Lo-Dose et des rayons X de 70 kV, donnent, pour l'écran, une sensibilité relative (calculée comme à l'exemple 1) de 255, alors que la valeur pour l'écran DuPont Hi-Plus, avec le film Lo-Dose, est de 285. Lorsqu'on effectue des essais comparatifs avec un objet-test simulant les structures anatomiques et constitué d'os et de perles, on obtient une meilleure
 35 qualité d'image avec l'écran transparent.

Exemple 3

On procède au dégazage sous vide d'un mélange de 250 g d'iodure de rubidium activé par du thallium et de 65 g d'un mélange 3:1 de méthacrylate de 1-naphtylméthyle et de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle) contenant

aussi 0,3% en masse de 4,4'-bis-chlorométhyl benzophénone. On effectue trois couchage : (1) sur un support d'aluminium anodisé noir, (2) sur un support d'aluminium réfléchissant sur une surface optiquement plane et (3) sans support. Les trois couchages ont la même épaisseur. On procède à leur photopolymérisation. On effectue des radiographies avec les trois écrans, ainsi qu'avec l'écran DuPont Hi-Plus, en utilisant le Film Lo-Dose, des rayons X de 70 kV et une mire à traits en plomb, épaisse de 20 microns.

La résolution des radiographies est la suivante :

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Ecran Hi-Plus | 4,0 l/mm |
| 10 Support d'aluminium noir | 4,0 l/mm |
| Support d'aluminium réfléchissant | 1,8 l/mm |
| Sans support | 1,8 l/mm |

La résolution de l'écran avec support noir présente un accroissement spectaculaire relativement à celle de l'écran à support réfléchissant et à celle de l'écran sans support.

Exemple 4

On procède au dégazage sous vide d'un mélange comprenant 136,8 g d'iodure de rubidium activé par du thallium (0,0004), 40,0 g d'un mélange 3:1 de méthacrylate de 1-naphtylméthyle contenant jusqu'à 25 % de 1-naphtylméthanol et de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle), et de 0,3 % en masse de 4,4'-bis-chlorométhyl benzophénone. On applique le mélange sur un support constitué par des bandes de Formica poli noir, d'aluminium anodisé noir, de verre Corning Fotoform noir dont 80 % de la surface est couverte de trous ayant un diamètre de 0,127 mm et une profondeur de 0,381 mm, et de tourmaline bleu foncé, ces bandes étant encastrées dans une matrice de matière plastique Lucite noire. On répartit uniformément le mélange afin de revêtir les divers types de support d'une couche de même épaisseur. On place une lame de verre sur le mélange et on procède à la photopolymérisation. On enlève la lame de verre et on mesure les densités optiques par réflexion des différentes plages. On effectue une radiographie, avec des rayons X de 70 kV et une mire à traits en plomb épaisse de 20 microns, en utilisant l'écran préparé ci-dessus comme écran dorsal, avec le film Lo-Dose. On compare la radiographie obtenue avec cet écran transparent avec une radiographie témoin obtenue avec le Film Lo-Dose et un écran opaque Hi-Plus. On détermine la sensibilité radiographique comme à l'exemple 1. On obtient les résultats suivants :

| <u>Support</u> | <u>Indice de réfraction</u> | <u>Densité optique par réflexion</u> | <u>Sensibilité radiographi- que</u> | <u>Résolution (1/mm)</u> |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|------------------------------|
| Lucite | 1,49 | 2,25 | 315 | 2,5-2,8 |
| Verre Fotoform | | 1,87 | 250 | 3,15 |
| 5 Tourmaline | 1,64 | 2,57 | 250 | 3,15 |
| Formica | 1,65 | 2,17 | 245 | 3,15-3,55 |
| Aluminium anodisé noir | 1,76 | 2,34 | 245 | 3,55 |
| 10 Ecran Hi-Plus témoin (opaque) | | | 285 | 3,55 |

Les résultats montrent que l'on obtient l'association optimale de sensibilité et résolution lorsque la composition fluorescente, pour la combinaison particulière choisie de composé phosphorescent et de liant, est appliquée sur une surface d'aluminium anodisé noir. En outre, les résultats indiquent que l'écran transparent à support d'aluminium anodisé noir, présente une résolution égale et une sensibilité radiographique à peu près égale à celles de l'écran témoin opaque usuel. Toutefois, l'écran transparent de l'invention présente un moutonnement quantique inférieur à celui de l'écran opaque.

20 Exemple 5

On procède au dégazage sous vide d'un mélange comprenant 180 g d'un composé phosphorescent à l'état de poudre finement divisée, $\text{Ba}_{0,94}\text{Sr}_{0,06}\text{FCl} : \text{Eu} (0,006)$, et 51 g d'un mélange de méthacrylate de benzyle et de méthacrylate de 1-naphtylméthyle (environ 50 : 50 en masse). On applique ce mélange sur un support d'aluminium anodisé noir. On place une lame de verre à la surface de la couche et on polymérise le mélange avec une lampe uv émettant principalement à 365 nm à travers le verre. Après avoir enlevé la lame de verre, on enregistre la superficie et la masse de la couche. On calcule le titre de l'écran, qui est de 915 g/m^2 de composé phosphorescent. Le libre parcours moyen pour le rayonnement de 380 nm, mesuré par spectrophotométrie, est de 304 microns.

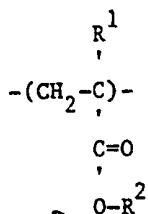
On utilise l'écran comme écran dorsal, avec un écran frontal ayant un titre de $6,2 \text{ g/dm}^2$ en $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$ (sur support très réfléchissant), pour faire des radiographies avec des rayons X de 70 kV et un objet-test constitué d'os et de perles, avec le film radiographique KODAK X-OMAT R. On prépare un témoin, pour les évaluations de qualité d'image, en utilisant un écran frontal et un écran dorsal au $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$. La sensibilité du témoin est de 400 et sa résolution de 2,24 1/mm. L'écran dorsal transparent a une sensibilité de 350 et une résolution de 2,24 1/mm. Le moutonnement des deux radiographies est à peu près identique, mais la netteté et la

visibilité des perles sont supérieures dans la radiographie obtenue avec l'écran transparent.

REVENDICATIONS

- 1 - Composition fluorescente comprenant (a) de 50 à 90% en masse d'un composé phosphorescent pratiquement isotrope, qui est excité par les rayons X et pratiquement transparent à la lumière émise par le dit composé phosphorescent et (b) de 10 à 50% en masse d'un polymère, composition caractérisée en ce que le dit polymère a un indice de réfraction qui, pour 80% au moins du spectre d'émission du composé phosphorescent, ne diffère pas de plus de 0,02 unités de l'indice de réfraction du dit composé phosphorescent, le dit polymère comprenant :

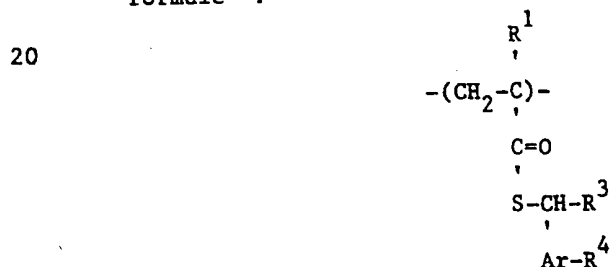
i) de 5 à 100 moles pour cent de motifs représentés par la formule :



dans laquelle

- 15 R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, et R^2 est un groupe alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle ou aryle portant un substituant alkyle, alkoxy ou un groupe hétérocyclique ; et

ii) de 0 à 95 moles pour cent de motifs représentés par la formule :



dans laquelle

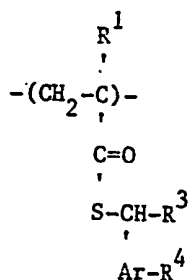
Ar est un groupe arylène ;

R^1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ;

R^3 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle ou aralkyle ; et

- 25 R^4 est un atome d'hydrogène ou d'halogène ou bien un groupe alkyle, alkoxy, amino, sulfure, sulfoxyde, sulfonale ou un groupe hétérocyclique.

- 2 - Composition fluorescente conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les motifs représentés par la formule



sont dérivés d'un monomère qui est un thioacrylate de naphtylméthyle.

- 3 - Composition fluorescente conforme à l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le dit polymère comprend (a) de 5 à 99 moles pour cent de motifs dérivés d'un monomère qui est un méthacrylate de naphtylméthyle et (b) de 1 à 95 moles pour cent de motifs dérivés d'un monomère qui est un thioacrylate de naphtylméthyle.
- 4 - Ecran renforçateur radiographique comprenant un support revêtu d'une couche de composition fluorescente, caractérisé en ce que la dite composition est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3 et en ce que le dit support a un indice de réfraction qui est égal à celui du composé phosphorescent ou supérieur d'au plus 0,05 unités à cet indice et présente une densité optique par réflexion d'au moins 1,7, pour la lumière émise par le composé phosphorescent de la dite composition fluorescente.
- 5 - Ecran renforçateur radiographique conforme à la revendication 4, caractérisé en ce que la composition fluorescente comprend un polymère constitué par (a) de 5 à 100 moles pour cent de motifs dérivés de méthacrylate de 1-naphtylméthyle et (b) de 1 à 95 moles pour cent de motifs dérivés de thioacrylate de S-(1-naphtylméthyle).
- 6 - Ecran renforçateur radiographique conforme à l'une quelconque des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le dit support comprend une surface d'aluminium anodisé noir.

THIS PAGE BLANK (USPTO)